

TsOH 催化甘油苯甲醛缩醛的制备工艺研究

杨少鹏¹, 冯书晓², 杨宁宁¹, 张灿利¹, 章亚东^{1*}

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001;

2. 河南科技大学 化工与制药学院, 河南 洛阳 471023)

摘要:以甘油和苯甲醛为原料, 对甲苯磺酸为催化剂, 制备了甘油苯甲醛缩醛, 产物分为 2 种: 4-羟甲基-2-苯基-1,3-二氧戊环(五元环)和 2-苯基-1,3-二氧六环-5-醇(六元环)。分别研究了原料摩尔比、带水剂用量、催化剂用量及反应时间对反应的影响。结果表明, 在 $n(\text{甘油}):n(\text{苯甲醛})=1.2:1$, 带水剂体积为 15 mL, 催化剂质量为 0.15 g, 反应时间为 4 h 的较优反应条件下, 得到了缩醛产物最大收率为 97% (以苯甲醛计)。利用气相色谱(GC)、气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)对目标产物进行了定量和定性分析。

关键词:甘油; 苯甲醛; 2-苯基-1,3-二氧六环-5-醇(六元环); 4-羟甲基-2-苯基-1,3-二氧戊环(五元环); 缩醛

中图分类号: TQ234.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)05-0098-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.025

Preparation process of benzaldehyde glycerol acetal catalyzed by TsOH

YANG Shao-peng¹, FENG Shu-xiao², YANG Ning-ning¹, ZHANG Can-li¹, ZHANG Ya-dong^{1*}

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: The benzaldehyde glycerol acetal is prepared with the glycerol and benzaldehyde as raw materials, and *p*-toluenesulfonic acid as catalyst. There are two kinds of products, 2-phenyl-1,3-dioxolane-4-methanol (the five ring) and 2-phenyl-1,3-dioxan-5-ol (the six ring). The influences of raw material ratio, water content of agent, amount of catalyst and reaction time on the reaction are studied. The maximum yield of the acetal products can reach 97% (on the basis of benzaldehyde) under the following conditions: 1.2:1 of $n(\text{glycerol}):n(\text{benzaldehyde})$, 0.15 g of catalyst, 15 mL of water carrying agent, and 4 hours of reaction time. The quantitative and qualitative analysis of the target products are characterized by GC, GC-MS and ¹H-NMR.

Key words: glycerol; benzaldehyde; 2-phenyl-1,3-dioxan-5-ol (the six ring); 2-phenyl-1,3-dioxolane-4-methanol (the five ring); acetal

甘油作为生物柴油生产过程的主要副产物, 价格低廉, 是非常理想的可再生资源。甘油通过发酵、催化氧化可生成 1,3-丙二醇、二羟基丙酮等高附加值化学品; 通过酯化或醚化可生成高支化聚合物和含氧燃料^[1-3]。

其中, 从甘油出发合成二羟基丙酮(DHA)已经有大量报道。二羟基丙酮是最简单的三碳酮糖^[4], 其化学性质活泼, 能参与加聚、缩合、酯化等多种化学反应, 有绿色“平台化合物”之称^[2]。目前二羟基丙酮的制备方法主要有微生物发酵法和化学合成法。前者主要是通过氧化葡萄糖杆菌发酵制得^[5], 具有周期长, 分离提纯难度大等弊端。而化学合成法中, 电催化法收率不高, 金属催化氧化法存在贵金属流失, 甘油转化率不高等问题, 甲醛缩合法面临副产物多, 分离困难等诸多问题^[6]。在 Zheng 等^[7]的研究中, 通过保护甘油 2 位上的羟基, 将甘油间接氧化得到了二羟基丙酮。与其他方法相比, 这种基因

保护的间接合成路线具有反应条件温和, 生产效率高且分离工艺简单等优点。

该方法中, 中间产物甘油苯甲醛缩醛的制备尤为关键。该缩醛产物有 2 种: 2-苯基-1,3-二氧六环-5-醇(六元环)和 4-羟甲基-2-苯基-1,3-二氧戊环(五元环), 其中, 六元环产物是合成二羟基丙酮的目的中间产物。

笔者以对甲苯磺酸为催化剂, 重点考察了原料摩尔比、催化剂质量、带水剂用量和种类、反应时间对反应收率的影响, 并探讨了产物间的相互转化及分离问题。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯甲醛、甘油、苯、石油醚(60~90℃)、甲苯、环己烷、二氯甲烷、对甲苯磺酸、NaOH(片)、无水 MgSO₄、乙醚, 均为分析纯。

收稿日期: 2015-10-12

作者简介: 杨少鹏(1990-), 男, 硕士生, 研究方向为 1,3-二羟基丙酮的合成, yangshaopeng@gs.zzu.edu.cn; 章亚东(1965-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为精细化工, 通讯联系人, 493907831@qq.com。

Bruker Avance II 400 MHz 核磁共振(NMR)仪;Agilent GC6890/MS59731 气相色谱-质谱联用仪;上海精密仪器 WRS-1A 熔点仪;上海亚荣 RE-2000 旋转蒸发仪;郑州长城科工 SHB-III 真空泵。

采用 GC9800 型气相色谱仪进行 GC 分析, $\phi 0.32 \text{ mm} \times \delta 1 \mu\text{m} \times \text{L}30 \text{ m}(\text{SE}-54)$, 进样口温度为 250°C , 氢火焰离子化检测器温度为 250°C , 程序升温: 100°C 保温 1 min, 然后 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 300°C , 保温 3 min。采用内标法(内标物苯甲酸甲酯)求值。

1.2 苯甲醛缩醛的合成

在装有电磁搅拌、冷凝管和 Dean-Stark 分水器的三口烧瓶中加入甘油(0.12 mol)、苯甲醛(0.1 mol)、对甲苯磺酸(0.15 g)、环己烷(15 mL)、氮气保护下搅拌加热至 85°C 开始回流, 带水剂与反应产生的水共沸蒸出。图 1 为该反应式。约 4 h 后, 当出水量不再增加停止加热, 放冷, 得到略带黏稠的淡黄色液体, GC 分析缩合物含量, 计算产物总收率(以苯甲醛为准)。

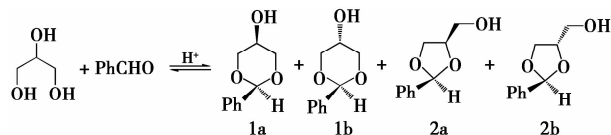


图 1 甘油与苯甲醛缩醛反应方程式

反应结束后的气相色谱图如图 2 所示。由图 2 可知, 3.070 min 处是溶剂环己烷的峰; 4.760 min 处是未反应的苯甲醛的峰; 5.438 min 处是内标物苯甲酸甲酯的峰; 7.005 min 处是顺式六元环的峰; 7.632 min 处是五元环的峰; 8.397 min 处为反式六元环的峰。

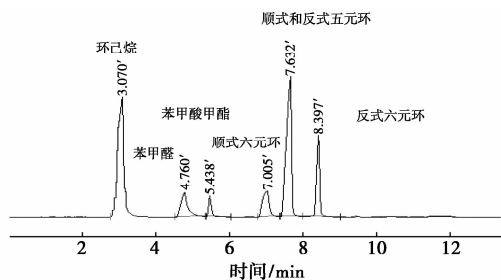


图 2 缩醛反应 GC 图谱

1.3 顺-2-苯基-1,3-二氧六环-5-醇(顺式六元环)的分离

产物放冷后加入适量甲苯在冰箱中低温过夜。加入 2 滴酚酞指示剂, 用 1% 的 NaOH 溶液中和至颜色消失, 加入其一半体积的乙醚萃取, 蒸馏水水洗

至中性。分出有机层后加入无水 MgSO_4 干燥 4 h, 减压蒸除溶剂。加入 $V(\text{苯}): V(\text{石油醚}) = 3:4$ 的混合溶液于低温下搅拌结晶, 得到大量白色针状晶体, 抽滤, 用冷石油醚洗涤, 真空干燥后称量(收率为 36%), 熔点为 $81 \sim 83^\circ\text{C}$ 。母液收集后用于下批反应。得到的晶体用 $^1\text{H-NMR}$ 进行定性分析, GC 分析产物的组成和含量。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 原料摩尔比对收率的影响

在苯甲醛为 0.1 mol, 环己烷为 15 mL, 催化剂质量为 0.15 g, 反应温度为 85°C , 反应时间为 4 h 的条件下, 考察甘油和苯甲醛摩尔比对缩合反应收率的影响, 结果如图 3 所示。

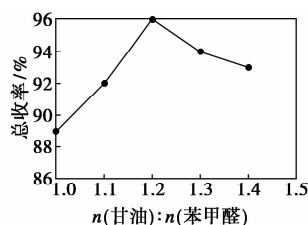


图 3 $n(\text{甘油}):n(\text{苯甲醛})$ 对反应的影响

由图 3 可以看出, 甘油用量增加有利于提高反应收率, 但甘油过量太多, 收率反而有降低的趋势, 其原因: 一方面, 由于甘油沸点较高, 其量增加会导致反应体系温度升高, 增加副反应的发生几率; 另一方面, 甘油的过量导致催化剂被稀释, 也导致缩醛收率下降。此外, 甘油过量太多还会给后处理带来负担。因此, 较适宜的甘油和苯甲醛的物质的量的比是 1.2:1。

2.1.2 带水剂用量对反应的影响

在苯甲醛为 0.1 mol, 甘油为 0.12 mol, 催化剂质量为 0.15 g, 反应温度为 85°C , 反应时间为 4 h 的条件下, 考察环己烷用量对反应的影响, 结果如图 4 所示。

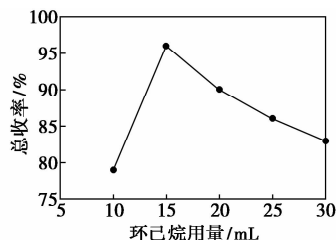


图 4 环己烷用量对反应的影响

由图 4 可以看出, 环己烷体积过多或过少都对

反应不利。环己烷用量过少,带水不完全,且反应温度升高,导致副反应发生,使缩醛的收率下降;环己烷用量过多,反应物的浓度降低,不利于反应向生成物方向进行,导致缩醛收率下降。因此,较适宜的环己烷用量为 15 mL。

2.1.3 催化剂用量对反应的影响

在苯甲醛为 0.1 mol,甘油为 0.12 mol,环己烷为 15 mL,反应温度为 85℃,反应时间为 4 h 的条件下,考察催化剂质量对反应的影响,结果如图 5 所示。

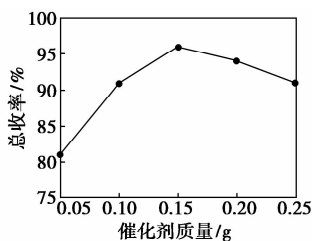


图5 催化剂质量对反应的影响

由图 5 可见,缩醛收率随催化剂质量的增加先增加后降低。另外,在实验中发现,催化剂质量增加,反应液的颜色也逐渐加深,有少量副产物生成。因此,较适宜的催化剂质量是 0.15 g。

2.1.4 反应时间对反应的影响

在苯甲醛为 0.1 mol,甘油为 0.12 mol,环己烷为 15 mL,催化剂质量为 0.15 g,反应温度为 85℃的条件下,考察反应时间对反应的影响,结果如图 6 所示。

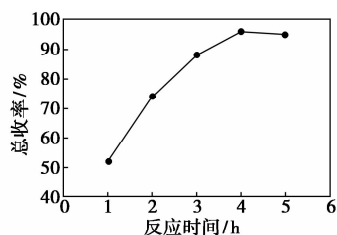


图6 反应时间对反应的影响

由图 6 及反应分水情况可知,反应到 4 h 时已基本完成,再延长反应时间,产品收率的增长幅度趋于平缓,反应时间过久还会因副反应的发生以及反应平衡的左移使收率出现下降的趋势,故反应时间以 4 h 为宜。

2.1.5 带水剂种类对反应的影响

缩醛反应为可逆反应,及时除去反应生成的水尤为重要。实验中,选取苯、甲苯、二氯甲烷、石油醚以及环己烷为带水剂,考察不同带水剂对反应的影响,结果如表 1 所示。

表 1 不同带水剂对反应的影响

带水剂	反应温度/ ℃	反应时间/ h	缩醛收率/ %	$m(\text{六元环}):$ $m(\text{五元环})$ ①
甲苯	123	2	94.0	31:69
苯	85	4	96.5	35:65
环己烷	80	4	96.0	37:63
石油醚	67	4	93.8	40:60
二氯甲烷	50	14	63.0	54:46

注:反应条件: $n(\text{甘油}):n(\text{苯甲醛})=1.2:1$,带水剂为 15 mL,催化剂质量为 0.15 g,反应时间为 4 h。①为用气相色谱法测定结果。

由表 1 可见,反应时间与反应温度成反比,甲苯带水效果好但反应温度高,对六元环产物的选择性较低;苯作带水剂收率较高,反应温度也适中,但苯自身毒性较大,不符合绿色清洁的生产过程;二氯甲烷作为带水剂的反应对六元环产物的选择性最高,反应温度也较低,但带水效果很差导致收率很低;环己烷和石油醚都是工业上优良的溶剂,作为带水剂的反应条件温和,收率和六元环产物的选择性都很高,综合考虑选取环己烷作为缩醛反应的带水剂。

2.2 正交实验

根据各单因素条件对反应的影响设计了 4 因素 3 水平的正交实验,考察原料 $n(\text{甘油}):n(\text{苯甲醛})$ 、环己烷用量(ml)、催化剂质量(g)、反应时间(h)对反应收率的影响,各因素的取值水平如表 2 所示。

表 2 正交实验设计

水平	$n(\text{甘油}):$ $n(\text{苯甲醛})$	$V(\text{环己烷})/$ mL	$m(\text{催化剂})/$ g	反应时间/ h
1	1.1	10	0.10	3
2	1.2	15	0.15	4
3	1.3	20	0.20	5

其正交实验结果如表 3 所示。

表 3 正交实验结果

因素	$n(\text{甘油}):$ $n(\text{苯甲醛})$	$V(\text{环己烷})/$ mL	$m(\text{催化剂})/$ g	反应时 间/h	收率/ %
1	1.1	10	0.10	3	69
2	1.1	15	0.15	4	92
3	1.1	20	0.20	5	85
4	1.2	10	0.15	5	82
5	1.2	15	0.20	3	91
6	1.2	20	0.10	4	78

因素	n (甘油):	V (环己烷)/	m (催化剂)/	反应时	收率/
	n (苯甲醛)	mL	g	间/h	%
7	1.3	10	0.20	4	81
8	1.3	15	0.10	5	83
9	1.3	20	0.15	3	85
k_1	82.0	77.3	76.7	81.7	
k_2	83.7	88.7	86.3	83.7	
k_3	83.0	82.7	85.7	83.3	
R	1.7	11.3	9.6	2.0	

根据正交实验极差 R 值的大小可以看出,各因素影响顺序为:环己烷用量 > 催化剂用量 > 反应时间 > 原料配比。

根据正交实验各因素的影响顺序,选定最优方案为: n (甘油): n (苯甲醛) = 1.2,环己烷用量为 15 mL,催化剂质量 0.15 g,反应时间为 4 h,与单因素的最佳反应条件吻合。为了验证该正交实验的可行性,按照最优方案进行 3 次平行实验,得到的平均缩醛收率为 96.3% (标准偏差为 0.529%),结果较为稳定,因此对该工艺的正交实验结果有一定实用价值。

2.3 缩醛产物的转化分离

甘油与苯甲醛的缩醛反应生成的 4 种产物分别是顺式和反式 2-苯基-1,3-二氧六环-5-醇(六元环)、顺式和反式 4-羟甲基-2-苯基-1,3-二氧戊环(五元环),顺式六元环能从冷的苯和石油醚的混合溶液中结晶,从而顺利地进行分离。更重要的是,六元环和五元环产物之间存在酸催化平衡^[8-9],控制五元环的量积累到一定比例,适当地改变原料的投料量即可使原料基本定量地转化为六元环产物。因此,通过循环套用结晶母液,使接下来的缩醛反应达到较高的收率。

为了验证该方法,取分离后的母液(含有大量五元环及未转化的反式-六元环产物),减压除去结晶溶剂,加入甘油(0.024 mol)、苯甲醛(0.02 mol)、对甲苯磺酸(0.03 g)、环己烷(5 mL),其他反应条件及分离方法同上所述。结果如表 4 所示。

表 4 缩醛反应批次收率

批次	n (甘油)/mol	n (苯甲醛)/mol	六元环收率/%
1	0.120	0.10	36.0
2	0.024	0.02	95.0
3	0.024	0.02	96.6
4	0.024	0.02	96.3

由表 4 可见,第 1 批次的反应六元环收率不高,但套用结晶母液进行下 1 批次的反应后,六元环能达到较高的收率。

3 产物表征结果

苯甲醛缩醛为白色的固体。气相色谱中出现 3 个峰,7.005 min 和 8.397 min 处为 2 种六元环的同分异构体,7.632 min 处为五元环,该色谱条件不能分开 2 种五元环的同分异构体,与文献一致^[9]。MS (EI), m/z : calcd [M]⁺, 180.2, found 180.1。由产物的 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) 谱图可知,其中化学位移 δ 5.55 (s)、5.42 (s)、5.96 (s) 和 5.83 (s) 的质子峰分别对应异构体 H1a、H1b、H2a 和 H2b 信号,位移值与文献报道的数据一致^[7,10-11],说明产物是甘油苯甲醛缩醛。

六元环缩合产物具有重要应用价值。其在低温下能从 V (苯): V (石油醚) = 3:4 的混合溶液中结晶并分离。由经分离后的顺-2-苯基-1,3-二氧六环-5-醇(顺式六元环)的 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) 谱图可知,在 δ 5~6 ppm 范围内只出现了极少量的五元环的峰,主要是六元环 1a 的 δ 5.55 峰,说明分离出的产物是 1a,与文献报道值一致^[7,12-13]。GC 分析纯度为 96.5%。¹HNMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 3.04 (d, J = 10.0 Hz, 1H, OH), 3.66 (brd, J = 10.0 Hz, 1H), 4.14 (dd, J = 12.0 and 1.5 Hz, 2H), 4.20 (dd, J = 12.0 and 1.5 Hz, 2H), 5.55 (s, 1H), 7.38 (m, 3H), 7.41 (m, 2H)。

4 结论

以廉价的甘油和苯甲醛为原料,对甲苯磺酸为催化剂,环己烷为带水剂,制得苯甲醛甘油缩醛。通过单因素以及正交实验,得到了最优实验条件: n (甘油): n (苯甲醛) = 1.2,带水剂环己烷用量为 15 mL,催化剂质量为 0.15 g,反应时间为 4 h,得到的缩醛产物最大收率为 97% (以苯甲醛计)。通过套用结晶母液用于缩醛反应,使六元环产物的收率达到 96.6%,以 V (苯): V (石油醚) = 3:4 的混合溶液低温下结晶,分离出六元环的纯度为 96.5%。该工艺易于控制,副反应少,收率高,成本低廉,具有工业化生产潜在的应用价值。

参考文献

- [1] 王磊,杨丹红,文彬,等.生物柴油副产甘油合成丙烯醇研究[J].应用化工,2012,10:1729-1731.

甲基丙烯酸酯(EGDMA),质量分数为98%,济南斯贝特化工有限公司生产;甲醛(质量分数为38%)、甲基丙烯酸(MAA)、苯乙烯(Pt)、丙烯酸(AA)、磷酸三钙、聚乙烯醇、冰乙酸、乙醇等均为分析纯。

1.2 甲醛吸附剂的制备^[14]

分别称取0.2 g磷酸三钙、0.2 g聚乙烯醇和0.1 g十二烷基苯磺酸钠置于烧杯中,加入40 mL蒸馏水搅拌,加热溶解得混合分散剂。取20 mL混合分散剂于夹套烧杯中,加入3 g活化聚酰胺种子^[15],20 mL含有功能单体丙烯酸甲酯4.25 g的四氢呋喃溶液,0.3 g甲醛,15 g交联剂EGDMA,0.15 g引发剂过氧化苯甲酰的二氯甲烷-乙腈混合溶液5 mL,搅拌混合均匀。50℃下反应3.5 h后,分2次向体系中加入剩余的20 mL混合分散剂,相隔10 min,升温至70℃反应12 h后,升温至90℃熟化1 h。过滤,乙醇、蒸馏水洗至中性,60℃真空干燥12 h后,用 $V(\text{水}):V(\text{乙醇}):V(\text{乙酸})=7:2:1$ 混合溶液以1 mL/min的流速渗漉法洗脱24 h,洗去模板分子、未聚合单体及交联剂,紫外检测渗漉液无甲醛为止,60℃真空干燥24 h即得甲醛吸附剂(FMH-SMIP)。

1.3 FMH-SMIP的吸附实验

常温下于100 mL恒压滴液漏斗底部放一层1 cm厚透气性好的海棉垫,然后,加入1 g经乙醇水浸泡12 h并凉干的FMH-SMIP或活性炭,并安置在100 mL加入了一定质量分数为38%甲醛溶液的磨口三角瓶上,让甲醛通过滴液漏斗下端活塞和恒

压管自由挥发到漏斗筒中,用玻璃塞密封漏斗上口,使FMH-SMIP或活性炭能充分吸收挥发出来的甲醛分子,一定时间后,用 $V(\text{水}):V(\text{乙醇})=7:3$ 的混合溶液80 mL,以1 mL/min的流速冲洗FMH-SMIP,收集洗脱液,测定其紫外吸光度^[16],计算其吸附量。

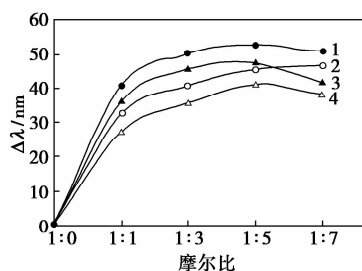
1.4 FMH-SMIP的再生

用 $V(\text{水}):V(\text{乙醇}):V(\text{乙酸})=7:2:1$ 的混合溶液对恒压滴液漏斗中FMH-SMIP进行洗脱,流速 $V=1$ mL/min,测定不同时间洗脱液的质量浓度,考察FMH-SMIP洗脱过程。

2 结果与分析

2.1 功能单体选择

分别将丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸(MAA)、苯乙烯(Pt)、丙烯酸(AA)与甲醛配成不同摩尔比的四氢呋喃溶液,并进行紫外光谱扫描,其与甲醛溶液的最大吸附波长差值 $\Delta\lambda$ 随摩尔比的变化如图1



1—MA;2—MAA;3—Pt;4—AA

图1 功能单体与甲醛的相互作用

(上接第101页)

- [2] 王桂敏,单玉华,张元元,等. 酸催化甘油与苯甲醛缩合制备六元环缩醛[J]. 应用化学,2010,7:764-768.
- [3] Tan H W, Abdul Aziz M A R, Aroua K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews,2013,27:118-127.
- [4] Liu Y P, Sun Y, Tan C, et al. Efficient production of dihydroxyacetone from biodiesel-derived crude glycerol by newly isolated *Glucanobacter frateurii*[J]. Bioresource Technology,2013,142:384-389.
- [5] Mattam A J, Clomburg J M, Gonzalez R, et al. Fermentation of glycerol and production of valuable chemical and biofuel molecules[J]. Biotechnology Letters,2013,35(6):831-842.
- [6] 艾珍,朱林. 二羟基丙酮的合成研究进展[J]. 化工时刊,2012,08:44-47.
- [7] Zheng Zhi, Luo Min, Jianer Yu, et al. Novel process for 1,3-dihydroxyacetone production from glycerol. I. Technological feasibility study and process design[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2012,51(9):3715-3721.

- [8] Wang K Y, Hawley M C, DeAthos S J. Conversion of glycerol to 1,3-propanediol via selective dehydroxylation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2003,42(13):2913-2923.
- [9] Deutsch J, Martin A, Lieske H. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals[J]. Journal of Catalysis,2007,245(2):428-435.
- [10] 郑智. 甘油氧化制备二羟基丙酮新工艺开发及其高效催化剂合成[D]. 杭州:浙江工业大学,2014.
- [11] 向华明,文彬,李严红,等. 酸催化甘油和苯甲醛合成2-苯基-1,3-二氧六环-5-醇的研究[J]. 应用化工,2014,11:2014-2018.
- [12] Farook Adam, Muazu Samaila Batagarawa, Kasim Mohammed Hello, et al. One-step synthesis of solid sulfonic acid catalyst and its application in the acetalization of glycerol: Crystal structure of cis-5-hydroxy-2-phenyl-1,3-dioxanetrimer[J]. Chemical Papers,2012,66(11):1048-1058.
- [13] Wang Bo, Shen Yue, Sun Jiankui, et al. Conversion of platform chemical glycerol to cyclic acetals promoted by acidic ionic liquids[J]. RSC Advances,2014,4(36):18917-18923. ■